

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Seiichi MIYANAGA, et al.
SERIAL NO: NEW APPLICATION
FILED: HEREWITH
FOR: PROCESS FOR PRODUCING POLYETHER

GAU:
EXAMINER:



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number 09/622,592, filed September 13, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, and in the Patent Cooperation Treaty.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	10/38343	April 6, 1999
WIPO	PCT/JP99/00687	February 17, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☒ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number PCT/JP99/00687, filed February 17, 1999. Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

James J. Kelly, Ph.D.
Registration No. 41,504



11
12
13
14

PCT/JP 99/00687
09/622592
19.03.99

EJU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 06 APR 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP99/687

出 願 年 月 日
Date of Application:

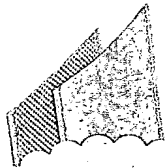
1998年 2月20日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第038343号

出 願 人
Applicant (s):

花王株式会社



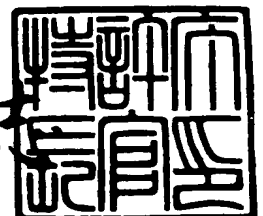
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 2月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 健 一



出証番号 出証特平11-300572

【書類名】 特許願

【整理番号】 198K0029

【提出日】 平成10年 2月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 65/04

【発明の名称】 ポリエーテルの製法

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 宮永 清一

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 川向 裕志

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 織田 卓

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100063897

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 馨

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700647

【ブルーフの要否】 要

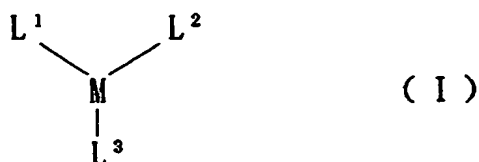
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエーテルの製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I) で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、置換エポキシド (但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く) を開環重合することを特徴とするポリエーテルの製法。

【化 1】

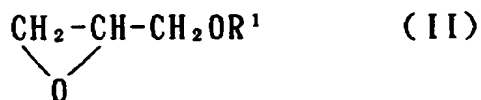


〔式中、M : Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素を示す。〕

L^1, L^2, L^3 : 同一又は異なって、酸素結合性の配位子を示す。〕

【請求項 2】 置換エポキシドが、一般式 (II) で表される化合物である請求項 1 記載のポリエーテルの製法。

【化 2】



〔式中、 R^1 は水素原子を示すか、もしくは炭素数 1～30 のアシル基もしくはスルホニル基を示すか、又は置換基を有していてもよい炭素数 1～50 の炭化水素基もしくはフルオロアルキル基を示すか、又は $-(AO)_n-R^2$ で表される基を示す。ここで、 R^2 は水素原子を示すか、又は置換基を有していてもよい炭素数 1～30 の炭化水素基もしくはフルオロアルキル基を示し、A は炭素数 2～3 のアルキレン基を示し、n は 0～1000 の数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエーテルの製法に関し、詳しくは、化粧品分野及び化学品分野において有用な高重合度ポリエーテルの簡便で効率的な製法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、置換エポキシドを開環重合させる場合、置換基からの原子引き抜きに由来する連鎖移動で生成物の分子量は一般に大きく低下する。プロピレンオキシド及びエピハロヒドリンは例外的に重合性の低下が顕著でなく、触媒系の選択によっては分子量が数百万に達することもあり得るが、その他の置換エポキシドでは収率良く高重合度ポリエーテルを得ることはできなかった。

【0003】

近年、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はエピクロロヒドリンの重合触媒として、希土類金属化合物を含有する組成物を使用した例、例えば、① Inorg. Chim. Acta, Vol.155, 263(1989)、② Polymer J., Vol.22, 326(1990)、③ Macromol. Chem. Phys., Vol.196, 2417(1995) がある。。これらは何れも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はエピクロロヒドリンの重合を試みたもので、①では数平均分子量285 万のポリエチレンオキシドが、②では粘度平均分子量（重量平均分子量に近い値が得られるとされる）79万～165 万のポリエピクロロヒドリンが、③では数平均分子量7万～98万（重量平均分子量12万～377万）のポリプロピレンオキシドが得られたとされているが、その重合度は、従来、使用されている有機アルミニウム－水－アセチルアセトン系触媒、有機亜鉛－水系触媒と比べて同程度であって、これら従来触媒を使用してプロピレンオキシド及びエピハロヒドリン以外の置換エポキシド（以下、置換エポキシドと言う）を重合した場合、高重合度のポリエーテルが得られなかったことを考慮すれば、従来触媒と同程度の性能しか示さなかった希土類金属化合物が置換エポキシドから高重合度ポリエーテルを得る場合の有用な触媒になるとは予想されていなかった。

【0004】

本発明の課題は、これまで高重合度化が極めて困難又は不可能であった、プロピレンオキシド及びエピハロヒドリン以外の置換エポキシドを容易に重合せしめ、高重合度のポリエーテルを効率的に得る方法を提供することにある。

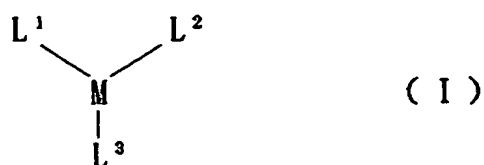
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式（I）で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、置換エポキシド（但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く）を開環重合することを特徴とするポリエーテルの製法である。

【0006】

【化3】



【0007】

〔式中、M : Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素を示す。〕

L^1, L^2, L^3 : 同一又は異なって、酸素結合性の配位子を示す。〕

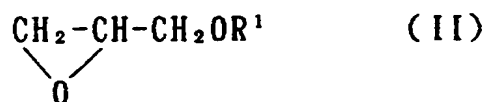
【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において置換エポキシドは化学構造上の制限はないが、原料の入手の容易さ等の観点より一般式（II）で表される化合物が好ましい。

【0009】

【化4】



【0010】

[式中、 R^1 は水素原子を示すか、もしくは炭素数1～30のアシル基もしくはスルホニル基を示すか、又は置換基を有していてもよい炭素数1～50の炭化水素基もしくはフルオロアルキル基を示すか、又は $-(AO)_n-R^2$ で表される基を示す。ここで、 R^2 は水素原子を示すか、又は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基もしくはフルオロアルキル基を示し、Aは炭素数2～3のアルキレン基を示し、nは0～1000の数を示す。]

ここで R^1 における置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい例として、炭素数1～22のアルキル基もしくはアルケニル基又はアリール基が例示される。炭化水素基の置換基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、アミド基、トリアルキルアンモニウム基、ジアルキルアンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アンモニウム基、エステル基、エーテル基、カルボキシ基、アシル基、シリル基、シロキシ基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基、ホスホニル基等が例示される。 R^1 におけるフルオロアルキル基の好ましい例として炭素数1～22のパーフルオロアルキル基が例示され、アシル基の好ましい例として総炭素数4～22のアシル基が例示され、このアシル基における炭化水素基はアルケニル基でもよい。また R^1 は、炭素数1～30のスルホニル基でもよい。この具体例としてベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、ニトロベンゼンスルホニル基等が例示される。

【0011】

本発明で用いられる一般式（I）で表される希土類金属化合物物において、MとしてはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられるが、この中でも、重合活性及び経済性の点からY、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Tm、Ybが好ましい。

【0012】

また、 L^1 、 L^2 、 L^3 は酸素結合性の配位子であって、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基、アリロキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基、2-メトキシプロポキシ基、トリフルオロエトキシ基、2，4-ペンタンジオネート基（アセチルアセトネート基）、トリフルオロベ

ンタンジオネート基、ヘキサフルオロペンタンジオネート基、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート基、テノイルトリフルオロアセテート基、ベンゾイルアセトネート基、ベンゾイルトリフルオロアセテート基、アセテート基、トリフルオロアセテート基、メチルアセトアセテート基、エチルアセトアセテート基、メチル(トリメチル)アセチルアセテート基、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネート基、メチルスルホネート基、トリフルオロメチルスルホネート基、ジメチルカルバメート基、ジエチルカルバメート基、ニトリト基、ヒドロキサマート基等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0013】

これらの中では、重合活性及び経済性の点から、i-プロポキシ基、2, 4-ペンタンジオネート基(アセチルアセトネート基)、トリフルオロペンタンジオネート基、ヘキサフルオロペンタンジオネート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート基、アセテート基、トリフルオロアセテート基が好ましい。

【0014】

希土類金属化合物は、例えば、希土類金属ハロゲン化物、酸化物、水酸化物、あるいは硝酸塩と、前記酸素結合性配位子を与える前駆体化合物との反応で簡便に合成できる。これらは、予め合成、精製の上用いても良いし、重合系中で希土類金属化合物と前記酸素結合性配位子を与える前駆体化合物とを混合して用いても良い。

【0015】

また、希土類金属化合物は、必要に応じて適当な担体に担持して用いることができる。担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、粘土鉱物等の層状珪酸塩、活性炭、金属塩化物、その他無機担体、有機担体の何れを用いても良い。また、担持方法についても特に制限はなく、公知の方法を適宜利用できる。

また、希土類金属化合物は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメト

キシエタン、テトラメチルエチレンジアミン等の電子供与性配位子を含有していても良い。

【0016】

希土類金属化合物の使用量は、該化合物の重合能力並びに置換エポキシドの重合能や使用量、また、目的とする重合度や重合系に存在する重合阻害性物質の総量により、適宜決定すればよい。高度に精製された重合系での重合反応の場合、置換エポキシドのモル数に対し、好ましくは0.000001～10当量、より好ましくは0.0001～1当量、さらに好ましくは0.0002～0.5当量である。0.000001当量以上では高い重合活性が得られ、また、10当量以下では低分子量重合体の生成を抑制することができる。

【0017】

本発明で用いる還元性化合物は、一般式(I)で表される3価の希土類金属化合物を還元せしめ、重合活性の極めて高い2価の希土類金属種を発生させるための還元能力を有する化合物であれば何でも良く、(1)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物と水の二元系触媒、又はこれにアルコール又はキレート化合物を添加した三元系触媒、(2)アルミニウムトリアルコキシド、(3)ジアルキルアルミニウムアルコキシド、(4)ジアルキルアルミニウムヒドリド、(5)アルキルアルミニウムジアルコキシド、(6)メチルアルミノキサン、(7)有機アルミニウム硫酸塩、(8)ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物と水の二元系触媒又はこれにアルコール又はキレート化合物を添加した三元系触媒、(9)亜鉛アルコキシド、(10)メチルリチウム、ブチルリチウム等の有機リチウム化合物及びこれらと水の混合物、(11)ジアルキルマグネシウム、グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物及びこれらと水の混合物や、その他の還元能を有する有機、無機化合物を用いることができる。これらの中では、上記触媒(1)、(6)、(8)又は(11)が適度な還元能を有しており好ましい。

【0018】

これらの還元化合物は、希土類金属化合物と予め混合、反応させた上用いても良いし、重合系中で混合して用いても良い。なお、予め混合、反応させた上で用

いる際は、適当な温度下に保持、熟成させて用いても良く、この熟成操作によりさらに重合活性を高めることができる。

【0019】

還元性化合物の使用量は、その還元能力、並びに希土類金属化合物の種類や使用量により適宜決定すればよい。還元性化合物が、アルミニウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム等の金属を含有してなる化合物の場合、その金属種の使用モル数は、希土類金属種の使用モル数に対して、好ましくは0.001~200当量、より好ましくは0.01~100 当量であり、0.1~50当量であることが特に好ましい。0.001当量以上では高い重合活性が得られ、200 当量以下では低分子量重合体の生成を抑制することができる。

【0020】

本発明を実施するに当たっては、置換エポキシドを、一般式 (I) で表される希土類金属化合物と還元性化合物を用いて重合させればよい。重合温度は-78~220℃、特に-30~160℃の範囲が望ましい。重合温度域において融解状態にある置換エポキシドの重合は、無溶媒下で行うことも可能だが、通常は不活性な溶媒中で行うことが望ましい。

【0021】

かかる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン等の炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素や、N, N-ジメチルスルホキシド、また、これらの混合物が挙げられる。これら重合溶媒は通常、十分に脱水、脱気して用いるのが良い。

【0022】

また、重合温度域において気体状態にある置換エポキシドの重合は、置換エポキシド気流中で行うこともできる。

本発明の重合反応は、酸素を排した条件下で行うのが望ましい。窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、脱気減圧下、脱気溶媒蒸気封入下、又は

前述の置換エポキシド気流中で行うのが望ましい。重合圧力には特に制限はなく、常圧、減圧ないし加圧いずれでもよい。

【0023】

本発明の重合反応は、任意の混合方式で行うことができ、置換エポキシド、希土類金属化合物並びに還元性化合物の三者を一度に混合して用いても良いし、予めこれらのうち一者又は二者を含む系に残りの二者又は一者を加えても良い。

【0024】

本発明を実施するに当たって、置換エポキシドは、これらのうち1種以上を用いることができる。また、これらと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び／又はエピクロロヒドリン等、他のエポキシ化合物を併用することができる。2種以上の置換エポキシドを用いる際は、これらを同時に混合して用いても良いし、順次重合系に導入してブロックポリマーを得ることもできる。

【0025】

さらに、本発明を実施するに当たっては、置換エポキシドのうち1種以上と、置換エポキシド以外のアニオン重合性モノマーの1種以上を併用することができる。これらは同時に混合して用いても良いし、順次重合系に導入しても良い。なお、アニオン重合性モノマーは、これまで単独又は共重合条件下アニオン重合することが確認されたものであれば何でも良いが、スチレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレン、イソブレン、ブタジエン、D3（ヘキサメチルシクロトリシロキサン）、D4（オクタメチルシクロテトラシロキサン）、オキセタン、二酸化炭素、二酸化硫黄、ラクトン等が例示できる。

【0026】

【実施例】

実施例において、特記せぬ限り、触媒調製ならびに重合操作は乾燥アルゴン（高純度品(99.9999%)）気流下で行い、溶媒は十分に乾燥後、直前にアルゴン気流下にて蒸留したものを使用した。また希土類金属化合物ならびにメチルアルモキサン溶液（以下 MAO溶液と略す。本品はトルエン溶液で、アルミニウム濃度10.2 wt%）は、市販高純度品をそのまま使用した。

【0027】

調製例 1

サマリウムトリイソプロポキシド 0.9296 g を秤量し、乾燥ベンゼン 23.83 ml を加えて攪拌した。攪拌下に室温で MAO 溶液 5.06 ml (6 当量) をゆっくり滴下し、12 時間室温で攪拌して触媒 A (Sm/Al (モル比) = 1/6) を調製した。

【0028】

調製例 2~4

調製例 1 と同様の方法で、 Sm/Al のモル比が 1/10、1/3、1/1 の触媒 B、C、D をそれぞれ調製した。

【0029】

調製例 5

サマリウムトリス (テトラメチルヘプタンジオネート) 0.5192 g を秤量し、乾燥トルエン 7.22 ml を加え攪拌した。これを -20°C に冷却後、攪拌下に MAO 溶液 0.22 ml (1 当量) をゆっくり滴下し、12 時間室温で攪拌して触媒 E (Sm/Al (モル比) = 1/1) を調製した。

【0030】

調製例 6~8

調製例 5 と同様の方法で、 Sm/Al のモル比が 1/10、1/6、1/3 の触媒 F、G、H をそれぞれ調製した。

【0031】

調製例 9

イットリウムトリス (テトラメチルヘプタンジオネート) 0.3181 g を秤量し、トルエン 4.96 ml を加え攪拌した。これを -20°C に冷却後、攪拌下に MAO 溶液 0.14 ml (1 当量) をゆっくり滴下し、12 時間室温で攪拌して触媒 I (Y/Al (モル比) = 1/1) を調製した。

【0032】

実施例 1

ステアリルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.31 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130°C で 24 時

間重合を行った。重合溶液を10倍量にアセトン／エタノール／水（3／3／1）混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20倍量のアセトン／エタノール（1／1）混合溶媒に再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリステアリルグリシジルエーテル0.76 gを得た。

ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）（溶媒 α -ジクロロベンゼン、ポリスチレン（PS）換算分子量）：数平均分子量（ M_n ）＝14万、重量平均分子量（ M_w ）＝161 万、分子量分布（ M_w/M_n 、以下PDIと略記）＝11.63。

【0033】

実施例 2～15

実施例 1 と同様の方法で、触媒 A～I を用いてステアリルグリシジルエーテルを重合させ、ポリステアリルグリシジルエーテルを得た。結果を表 1 に示す。

【0034】

【表1】

実施例 No.	触媒 種類	触媒量*1 (mol%)	濃度*2 (%)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	収 率 (%)	Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^4$)	PDI
2	A	1	30	130	12	56	12	156	12.88
3	A	1	30	80	24	38	20	233	13.45
4	A	1	30	150	24	67	11	128	11.71
5	A	1	10	130	24	60	12	158	13.45
6	A	5	30	130	24	91	15	153	10.31
7	B	1	30	130	24	72	26	200	7.78
8	C	1	30	130	24	42	14	144	10.18
9	D	1	30	130	24	38	20	233	13.45
10	E	1	30	130	24	67	11	128	11.71
11	E	5	30	130	24	98	24	161	6.67
12	F	5	30	130	24	100	11	167	14.49
13	G	5	30	130	24	100	21	194	9.16
14	H	5	30	130	24	100	27	220	8.08
15	I	1	30	130	24	98	24	161	6.67

【0035】

注)

*1: 使用したステアリルグリシジルエーテルに対するモル%

*2: 重合系のステアリルグリシジルエーテル濃度 (重量%)

実施例16

ラウリルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.41 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のエタノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にジクロロメタンに溶解させた。これを濾過後、20 倍量の THF に再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリラウリルグリシジルエーテル 1 g を得た。

GPC (溶媒 o-ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 4$ 万、 $M_w = 45$ 万、 $PDI = 10.53$ 。

【0036】

実施例17

n-ブチルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.77 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液に 20 ml のトルエンを加えた後、活性アルミナ処理を行った。減圧下に溶媒を留去し、ポリ (n-ブチルグリシジルエーテル) 0.92 g を得た。

GPC (溶媒 o-ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 3$ 万、 $M_w = 45$ 万、 $PDI = 9.25$ 。

【0037】

実施例18

メチルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 1.13 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のジイソプロピルエーテル/ヘキサン混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のジイソプロピルエーテルに再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリメチルグリシジルエーテル 0.77 g を得た。

GPC (溶媒 $CHCl_3$ 、PS 換算分子量) : $M_n = 2$ 万、 $M_w = 37$ 万、 $PDI = 18.5$ 。

【0038】

実施例19

グリシドール 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 1.35 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 80℃ で 4 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量の 2-プロパノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下に水／エタノールの混合溶媒に溶解させた。これを濾過後、20 倍量の 2-プロパノールに再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリグリシドール 0.89 g を得た。

GPC (溶媒 0.2M 磷酸バッファー、PEG 換算分子量) : $M_n = 13$ 万、 $M_w = 14$ 万、 $PDI = 1.10$ 。

【0039】

実施例 20

1, 2-エポキシオクタデカン 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.37 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130℃ で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のエタノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のエタノールに再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリセチルエーテル 0.72 g を得た。

GPC (溶媒 $CHCl_3$ 、PS 換算分子量) : $M_n = 3$ 万、 $M_w = 40$ 万、 $PDI = 13.33$ 。

【0040】

実施例 21

(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.4 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130℃ で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のエタノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にジクロロメタンに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のヘキサンに再沈殿し、減圧下に乾燥後、標記モノマーの重合体 0.96 g を得た。

GPC (溶媒 $CHCl_3$ 、PS 換算分子量) : $M_n = 7$ 万、 $M_w = 50$ 万、 $PDI = 7.14$ 。

【0041】

実施例 22

(3-グリシドキシプロピル)ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン 1 g

を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.59 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のエタノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にジクロロメタンに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のヘキサンに再沈殿し、減圧下に乾燥後、標記モノマーの重合体 0.68 g を得た。

GPC (溶媒 CHCl_3 、PS 換算分子量) : $M_n = 11$ 万、 $M_w = 42$ 万、 $PDI = 4.0$

実施例 23

グリシジル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、触媒 A 0.37 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のエタノールに再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のエタノールに再沈殿し、減圧下に乾燥後、標記モノマー重合体 0.65 g を得た。

GPC (溶媒 CHCl_3 、PS 換算分子量) : $M_n = 2$ 万、 $M_w = 31$ 万、 $PDI = 15.5$

実施例 24

ステアリルグリシジルエーテル 1 g、ラウリルグリシジルエーテル 0.19 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 4 ml を加えた後、触媒 A 1.3 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のアセトン/エタノール混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のエタノールに再沈殿し、減圧下に乾燥後、標記モノマーの共重合体 1.19 g を得た。

GPC (溶媒 o -ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 8$ 万、 $M_w = 93$ 万、 $PDI = 10.73$ 。

【0042】

実施例 25

ステアリルグリシジルエーテル 1 g、 n -ブチルグリシジルエーテル 0.1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 4 ml を加えた後、触媒 A 0.38 ml を加え

、冷却下に十分に脱気して130℃で24時間重合を行った。重合溶液を10倍量のエタノール混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20倍量のエタノールに再沈殿し、減圧下に乾燥後、標記モノマーの共重合体1.1 gを得た。

GPC (溶媒 o-ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 2$ 万、 $M_w = 8$ 万、 $PDI = 30.04$ 。

【0043】

比較例 1

ステアリルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、(ジエチル亜鉛 / 1-メトキシ-2-プロパノール) 触媒のトルエン溶液 (亜鉛有効濃度 5%) 0.16 ml を加え、冷却下に十分に脱気して130℃で24時間重合を行った。重合溶液を10倍量のアセトン / エタノール / 水 (3 / 3 / 1) 混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20倍量のアセトン / エタノール (1 / 1) 混合溶媒に再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリステアリルグリシジルエーテル 0.87 g を得た。

GPC (溶媒 o-ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 1$ 万、 $M_w = 2$ 万、 $PDI = 1.45$

比較例 2

ステアリルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、(トリエチルアルミニウム / アセチルアセトネート / 水) 触媒のトルエン溶液 (アルミニウム有効濃度 5%) 0.07 ml を加え、冷却下に十分に脱気して130℃で24時間重合を行った。重合溶液を10倍量のアセトン / エタノール / 水 (3 / 3 / 1) 混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20倍量のアセトン / エタノール = 1 / 1 混合溶媒に再沈殿し、減圧下に乾燥後、ポリステアリルグリシジルエーテル 0.06 g を得た。

GPC (溶媒 o-ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 4$ 万、 $M_w = 10$ 万、 $PDI = 2.26$ 。

【0044】

比較例 3

ステアリルグリシジルエーテル 1 g を秤量して十分に脱気を行い、乾燥トルエン 3 ml を加えた後、(トリイソブチルアルミニウム/アセチルアセトネート/水) 触媒のトルエン溶液 (アルミニウム有効濃度 5 %) 0.07 ml を加え、冷却下に十分に脱気して 130 °C で 24 時間重合を行った。重合溶液を 10 倍量のアセトン/エタノール/水 (3/3/1) 混合溶媒に再沈殿し、得られたポリマーを加熱下にクロロホルムに溶解させた。これを濾過後、20 倍量のアセトン/エタノール (1/1) 混合溶媒に再沈殿し、乾燥後、ポリステアリルグリシジルエーテル 1 g を得た。

GPC (溶媒: ジクロロベンゼン、PS 換算分子量) : $M_n = 4$ 万、 $M_w = 11$ 万、 $PDI = 2.9$ 。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、化粧品分野及び化学品分野において有用な高重合度ポリエーテルを容易に効率よく提供することができる。

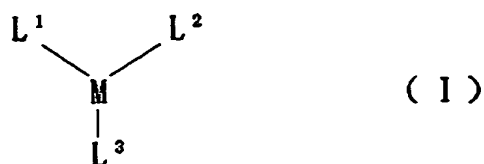
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 これまで高重合度化が極めて困難又は不可能であった置換エポキシドを容易に重合せしめ高重合度のポリエーテルを効率的に得る方法の提供。

【解決手段】 一般式 (I) で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、置換エポキシド（但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く）を開環重合してポリエーテルを得る。

【化 1】



〔式中、M は Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素、 L^1 、 L^2 及び L^3 は酸素結合性の配位子を示す。〕

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000918
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100063897
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本
橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本
橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本
橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本
橋TMビル古谷特許事務所
【氏名又は名称】 持田 信二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社